

## Specification

### Title of the Invention

有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

### Background of the Invention

#### 1. Field of the Invention

本発明は、ディスプレイ、表示光源などに用いられる電氣的発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法に関する。

#### 2. Related Art

近年、液晶ディスプレイに替わる自発光型ディスプレイとして、陽極及び陰極間に有機物からなる発光層を設けた構造の発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、以下有機EL素子と記す）の開発が加速している。その中でも、両電極側より光が取り出せるような、可視光領域での高透過性EL素子いわゆる透明EL素子（TOLED）が、その素子の下部に別の表示素子を配置できるなど重複した表示が可能なることから要望されており、例えば Appl. Phys. Lett. 68(19)、6 May 1996の2606ページに具体的な構造が提案されている。当該文献には、発光層として低分子材料であるアルミ錯体Alq3を用い、陰極としてMgおよびAgの共蒸着により成膜し、その上層に封止もしくは陰極の補佐としてスパッタにより成膜したITOを用いて素子を形成し、しきい値電圧は8V程度を実現したことが開示されている。この構造では、寿命及び発光層に用いる材料のしきい値特性の観点から、陰極としてMg及びAlを用い、更にその上層にITOを用いている。

有機EL素子では、しきい値の小さい発光材料を発光層に用い、仕事関数の小さい金属材料を陰極として用い、低しきい値電圧による駆動を実現することが提案されている。しかしながら、上記文献で提案された透明EL素子の構造では、Mg及びAlは仕事関数の点で充分ではなく、またその劣化を防止するためITOをスパッタにより更に上記金属材料上に積層させるため、Mgが酸化されてしまい、最終的に素子のしきい値電圧上昇が避けられないといった問題が

ある。

### Summary of the Invention

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、低電圧駆動で高効率、高透過性、長寿命を実現した有機EL素子及びその製造方法を提供することである。

本発明によれば、基板上に陽極と、有機材料からなる発光層と、仕事関数が3.0eV以下の材料からなる第一陰極及び仕事関数が該第一陰極より大きい材料からなる第二陰極が発光層側から順次積層された構造であり、該第一及び第二陰極の合計厚みが100オングストローム以下である陰極と、が積層されてなり、少なくとも陰極を経て外部へ光が出射することを特徴とする有機EL素子、が提供される。

更に本発明によれば、基板上に陽極を形成する工程と、前記陽極上方に有機材料からなる発光層を形成する工程と、前記発光層上方に、発光層側より、仕事関数が3.0eV以下の材料からなる第一陰極及び仕事関数が該第一陰極より大きい材料からなる第二陰極を、該第一及び第二陰極の合計厚みが100オングストローム以下となるように積層し陰極を形成する工程とを有する有機EL素子の製造方法、が提供される。

### Brief Description of Drawings

図1は、本発明の一実施形態に係る有機EL素子の素子構造を示す断面図である。

図2は、本発明の実施例1により作成された有機EL素子の可視光領域の透過スペクトルを示す図である。

図3は、本発明の実施例における酸素プラズマ処理による素子の透過率の変化を、その時間依存性として示した透過スペクトルを示す図である。

### Detailed Description of Embodiments

本発明の有機EL素子は、基板上に設けられた陽極及び有機材料からなる発光層上に、仕事関数が3.0eV以下の材料からなる第一陰極及び仕事関数が該第一陰極より大きい材料からなる第二陰極が発光層側から順次積層された構造であって、該第一及び第二陰極の合計厚みが100オングストローム以下である陰極が

設けられており、少なくとも陰極を経て外部へ光が出射する点で特徴的である。

当該有機EL素子の好ましい態様として以下が挙げられる。

- (1) 前記陰極側が、透過性材料からなる封止層により封止される上記有機EL素子。
- (2) 前記第一陰極がCaからなることを特徴とする上記有機EL素子。
- (3) 前記第一陰極の膜厚 $y$ (オングストローム)が $50 \leq y \leq 80$ である上記有機EL素子。
- (4) 前記第一陰極の膜厚 $y$ (オングストローム)を $55 \leq y \leq 65$ である上記有機EL素子。
- (5) 前記第二陰極がAlからなることを特徴とする上記有機EL素子。
- (6) 前記第二陰極の膜厚 $z$ (オングストローム)を $10 \leq z \leq 20$ である上記有機EL素子。
- (7) 前記発光層を構成する有機材料が、高分子材料からなる上記有機EL素子。

また、本発明の有機EL素子の製造方法は、基板上に陽極を形成する工程と、前記陽極上方に有機材料からなる発光層を形成する工程と、前記発光層上方に、発光層側より、仕事関数が3.0 eV以下の材料からなる第一陰極及び仕事関数が該第一陰極より大きい材料からなる第二陰極を、該第一及び第二陰極の合計厚みが100オングストローム以下となるように積層し陰極を形成する工程とを有するものである。

上記有機EL素子の製造方法の好ましい態様として以下のものが挙げられる。

- (8) 前記陽極の形成において、電極膜の製膜後、酸素または大気プラズマ処理を行い、該処理における電流 $x$ 、時間 $t$ を $10(\text{mA}) \leq x \leq 15(\text{mA})$ 、 $5(\text{分}) \leq t \leq 7(\text{分})$ とする上記有機EL素子の製造方法。
- (9) 前記陽極の形成において、電極膜の製膜後、酸素または大気プラズマ処理を行い、該処理における電流 $x$ 、時間 $t$ を、 $10(\text{mA}) \leq x \leq 12(\text{mA})$ 、 $t=5(\text{分})$ とすることを特徴とする上記有機EL素子の製造方法。

以下、本発明の実施形態を図面を参照して具体的に説明する。

図1は、本発明の有機EL素子の構造を示す断面図である。

同図に示す構造では、基板1上に、陽極2、正孔注入／輸送層3、

有機材料からなる発光層4、仕事関数が3.0eV以下の材料からなる第一陰極5及び仕事関数が該第一陰極より大きい材料からなる第二陰極6(これら第一及び第二陰極の積層構造で、陰極が構成される)が積層されている。そして、上記の積層構造が、第一封止層7及び第二封止層8、更には封止基板9により封止されている。

基板1としては、ガラス等の透明材料、又は反射材料を用いることができる。透明材料を用いた場合、少なくとも当該基板1を経て外部へ光を出射させることができる。

陽極として用いられる材料としては、例えばITOもしくはIDIXO(出光興産株式会社製)が透明電極材料が挙げられる。基板上にこれらの材料をスパッタ法等により堆積し電極を形成する。かかる透明電極は、その材料の堆積後酸素プラズマ処理又は大気プラズマ処理がなされることが好ましい。

このプラズマ処理は、好ましくは、電流を10mAから15mA、処理時間を5分から7分とし、より好ましくは電流を10mAから12mAとし、5分とする。処理時間が5分未満であるとき、特に400から550nmまでの波長に関する透過率が、処理時間が5分を超えると比べて、最大値で3から5%低下し得る。一方、5分から10分の処理の間では、この波長領域において、透過率の上昇は観測されない。例えば、酸素プラズマ処理の場合サンヨー電子製VPS020を用い、2~3回酸素にてパージした後処理を行うことが好ましい。

また、電流が10mA未満であると、表面処理の均一性が損なわれる恐れがあり、電流が15mAを超えると、アッシングにより膜厚の低下が起こり得る。また、600から800nmまでの波長に関する透過率は、上記処理において、処理時間に依存して、透過率の低下が見られる。未処理の場合に比べて、10分の処理を行った場合は、最大2%程度の透過率の低下が見られる。これらの原因は、上記処理による透明電極表面の酸化および欠陥の生成によるバンド構造の変化であると考えられる。そのため、好ましくは、10mA、5分程度の酸素プラズマ処理もしくは大気プラズマ処理を行えばよく、それにより500nm近傍のより人の感度が強いところの透過率の上昇と全可視領域での平均的な透過率の上昇が実現できる。

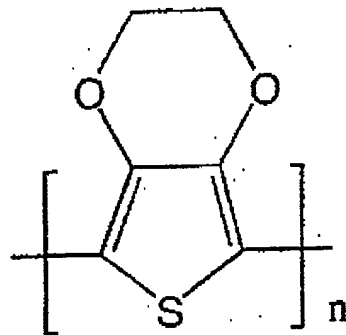
尚、陽極2として上記のような透明電極材料を用いた場合、少なくとも基板1を経て外部へ光を出射させることができる。

また、陽極2として、例えばPt、Ir、Ni、Pd、Au等の金属からなる

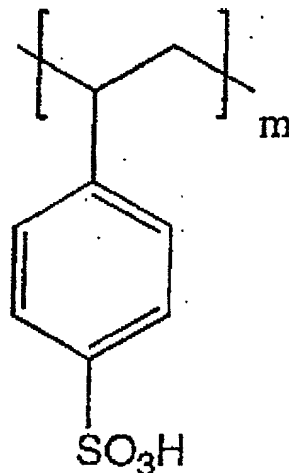
層、ITO等の透明材料層とAl等の反射層の積層構造を用いることもできる。

更に、当該陽極2が形成された基板は、陽極が複数配置され、各陽極に薄膜トランジスタ等のスイッチング素子が備えられたアクティブマトリクス基板であることが好ましい。

本実施形態では、電極2及び発光層4間に、正孔注入／輸送層3を設ける。ここで、正孔注入／輸送層とは、陽極から正孔を発光層側に注入及び／又は輸送する機能を奏する層である。かかる正孔注入／輸送層3には、好ましくは、ポリエチレンジオキシチオフェン

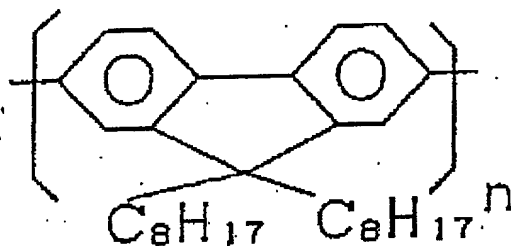


とポリスチレンスルホン酸



の混合物、銅フタロシアニンなどが用いられる。

発光層4には、低分子系有機発光材料、高分子系有機発光材料のいずれかを用いられるが、好ましくはフルオレン系高分子、特に好ましくは



またPPV(ポリp-フェニレンビニレン)などの高分子有機材料が用いられる。

陰極のうち、第一陰極5には、上述したように仕事関数が3.0eV以下の材料が用いられる。かかる陰極材料としては、特に好ましくは、Caが用いられる。特に、Caが、小さな仕事関数により低しきい値電圧を、可視光に対する低反射率から高透過率を実現できる点で好ましい。かかる第一陰極の厚みは、好ましくは、50から80オングストローム、より好ましくは55から65オングストロームとする。膜厚50オングストローム未満では、上層である第二陰極6の仕事関数に影響を受け、素子のしきい値電圧の上昇が生じる恐れがある。また、80オングストローム以上では、透過率の減少が顕著になる恐れがある。特に、Caを用いる場合、Caは可視の波長領域のほとんどの吸収を持っているため、過度に厚くなると陰極側において全体的に黒さが目立ってくる。特に、Ca膜が80オングストローム近傍を境に、電氣的に導通が得られる程度の厚さを持った連続膜になるためと考えられる。この観点からも、第二陰極の厚みを80オングストローム以下とすることが好ましい。また、第一陰極6として、Auを用いることもできる。

かかる第一陰極は、例えば $1 \times 10^{-6}$  torr以上の真空度で真空蒸着形成することができる。

一方、陰極のうち、第二陰極6には、上述した第一陰極5より仕事関数が高い材料が用いられる。材料としては、仕事関数の大きさが第一陰極の材料と大きく異なるものではなく、酸素にある程度安定で且つ連続膜を形成し易い材料を用いることが好ましい。具体的には、Al、Agが挙げられる。

特に、第一陰極として、Caを用いる場合には、第二陰極の材料としてAl等を用いることが好ましい。かかる第二陰極の厚みは、好ましくは、10から20オングストローム、より好ましくは10オングストロームとする。10オングストローム未満では、電氣的導通が取れず、また、20

オングストロームを超えると、第二陰極の材料（特に金属材料）自身の金属反射により透過率の減少が顕著になる恐れがある。

本発明では、上述したように、第一陰極に仕事関数の低い（3.0 eV以下）材料の層を設け、当該第一陰極上にこれより仕事関数が大きく連続層となる層を第二陰極として設けて、第一陰極の劣化を防止し、更にこれら第一陰極及び第二陰極の積層構造の合計厚みを100オングストローム以下とすることで、陰極側での光透過性を確保する。

これら、陰極の積層構造の形成方法としては、好ましくは、第一陰極を蒸着により製膜後、真空度が第一陰極蒸着時と同程度になったことを確認した後、第二陰極を第一陰極と同様の条件により製膜する。

第一封止層7としては、例えば、LiF、SiO、SiO<sub>2</sub>を用いる。特に、LiFは真空蒸着法により容易に製膜ができることから、陰極製膜から不活性雰囲気下での一連の作業として、一度も大気にさらすことなく素子化でき、材料自身にも酸素原子がないことから限りなくゼロに近い無酸素下を維持できる特徴を持つ。また、可視光領域での透過率も高く、透過性を損なうこともない。膜厚および蒸着速度は、300から500オングストローム、8オングストローム/sec以上とする。膜厚300オングストローム未満では、外気からの水および酸素、また上層となる第二封止層8からの侵入する水および酸素から下層となる陰極を封止することは難しい。また、500オングストロームを超えた膜では、蒸着時の熱輻射により素子（多くは発光層）がダメージを受け、本来のEL発光特性を損なう恐れがある。また、蒸着速度においても8オングストローム/secでは蒸着時間が長時間にわたるため、同様に熱輻射による素子劣化が起こる。このことから、蒸着速度も制限を受け、8オングストローム/sec以上を必要とする。

第二封止層8としては、例えば、透明な熱硬化型エポキシ樹脂もしくは光硬化型エポキシ樹脂を用いる。特に、熱硬化型エポキシ樹脂が好ましく、具体的には、ディッピングにより塗布し封止基板9であるガラス基板をのせ、不活性雰囲気下にて硬化することによって、封止層を得る。また、当該エポキシ樹脂としては、防湿性樹脂として、DPpure60（3M社製）、STYCAST1269A（Emeron）等が挙げられる。

以下、本発明を実施例に沿ってより具体的に説明する。

（実施例1）

図 1 に示す構造の有機EL素子を作製した。

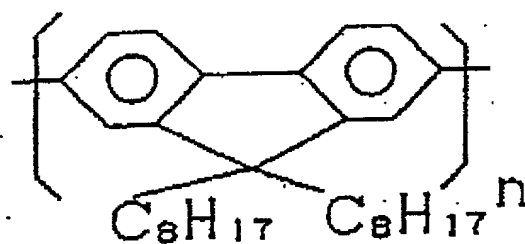
以下の操作はすべてクリーンルームにて行った。

洗浄された150mm角ガラス基板1上に(透明)電極(陽極)2(ID IXO)を1000オングストロームの厚みでスパッタにより成膜した。条件は真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa以下で、ArおよびO<sub>2</sub>を10:1の流量比、320 V、0.15mA、14分とした。次に、そのガラス基板上に形成された陽極の膜について酸素プラズマ処理を、電流10mA、5分の条件で行った。具体的には、サンヨー電子製VPS020を用い、2~3回酸素にてパージした後処理を行った。

これより以下の処理はグローブボックス内で進めた。グローブボックスの条件は、酸素濃度0.01ppm以下、水の露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下とした。

まず、上記プラズマ処理された電極2上に正孔注入/輸送材料として、ポリチオフェン誘導体であるPEDOT(ポリエチレンジオキシチオフェン)とPSS(ポリスチレンスルホン酸)の混合物を塗布した。これら混合物はバイترونPとしてバイエル社から購入することができる。ここでは、バイترونPとPSSを5:1で混合し、水で1.5倍に希釈したものをを用い、スピコートにより成膜を行った。条件はスロープ1秒3000回転45秒で膜厚600オングストロームを得た。これを、 $200^{\circ}\text{C}$ 、10分間の焼成により、膜化を行い正孔注入/輸送層3を形成した。

次に、正孔注入/輸送層3上に、下記構造のフルオレン系高分子をキシレン溶媒に溶解した溶液をスピコートにより膜厚800オングストロームに塗布し、発光層4を得た。



続いて、発光層4上に、まず、第一陰極5としてCaを真空蒸着装置により成膜(堆積)した。真空蒸着装置は、グローブボックス内に配置したものを用いた。真空度は、 $1 \times 10^{-6}$ torr 程度より始める。蒸着速度は、3オングストローム/secとし、膜厚を70オングストロームとした。次に、再度、真空度が $1 \times 10^{-6}$ torr 程度になるのを待ち、第



ニ陰極6として、Alを3オングストローム/secの蒸着速度で膜厚10オングストロームに成膜した。

続いて、第二陰極6上に、第一封止層7として、LiFを8オングストローム/secの蒸着速度で膜厚500オングストロームに成膜した。

冷却後、第一封止層7上に防湿性のエポキシ樹脂であるDPpure60(3M社製)を塗布して(膜厚200 $\mu$ m)第二封止層8とした後、封止基板9としての封止ガラス(厚み0.3mm)を張り合わせ、ホットプレートにより50℃12時間の条件でプレスし硬化を行った。この際、エポキシ樹脂内の泡を脱泡するために、0.1Torr程度の真空下で上記加熱を行った。こうして有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子について、透過率及びしきい値電圧の測定を行った。透過率の測定は、分光器(日立製作所社製)を用いて、ベースラインを空気とし、集光部に3mm径のピンホールを置き、測定を行った。またしきい値電圧は、BM-7(トプコン社製)を用いて行い、5Cd/m<sup>2</sup>の輝度が出力された電圧をしきい値電圧と定義する。

結果を図2に示す。

同図に示す結果によれば、可視光領域のほぼ全体にわたって、50%以上の透過率をもっていることが分かる。ガラス基板1の厚みが1.1mmであり、その透過率が75%程度であることを考えると、ガラスに対しては、70%以上の透過率を達成していることとなる。この時の、しきい値電圧は3Vであった。

#### (実施例2)

実施例1に示す方法において陽極である透明電極膜の酸素プラズマ処理時間を0から1分毎10分まで変化させた陽極が積層されたガラス基板を得た。処理時間0、5(実施例)、10分の陽極が積層されたガラス基板の透過スペクトル(波長ごとの透過率)を測定した。結果を図3示す。また、処理時間0から1分毎10分までの陽極が積層されたガラス基板について、450nm、550nm、700nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	酸素プラズマ 処理時間 0(分)	1 (分)	2 (分)	3 (分)	4 (分)	5 (分)	6 (分)	7 (分)	8 (分)	9 (分)	10 (分)
透過率 (%; at 450nm)	75.2	75.8	76.3	77	77.5	78.2	78.3	78.2	78.1	78.2	78.1
透過率 (%; at 550nm)	74.6	74.7	74.9	75	75.2	75.2	75.3	75	74.8	74.5	74.3
透過率 (%; at 700nm)	75.8	75.7	75.5	75.5	75.3	75.2	75	74.9	74.6	74.4	74.3

青色領域(450nm)では、処理時間5分まで透過率の上昇が見られた。緑色領域(550nm)では、大きな変化は見られないものの、5分程度の処理時間で透過率最大を示した。赤色領域(700nm)では、程度は少ないものの処理時間が増すにつれて、透過率は低下する。これらの現象は、表面層が処理により酸化され、物質が一部変わることによる、バンド構造の変化と考えられる。このことから、5分程度の処理時間が最適であると考えられる。

(実施例3)

実施例1において第一陰極の膜厚を40、50、60、80、90、100オングストロームとした他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。各有機EL素子のしきい値電圧及波長550nmにおける透過率を測定した。表2に、実施例1(第一陰極の膜厚70オングストローム)の結果とともに、しきい値電圧および透過率(波長領域550nm)の結果を示す。

表 2

	第一陰極膜厚 40(Å)	50 (Å)	60 (Å)	70 (Å)	80 (Å)	90 (Å)	100 (Å)
しきい値電圧 (V)	5	3.5	3.5	3	2.9	2.9	2.9
透過率(%; at 550nm)	61	59	58	54	50	45	38

しきい値電圧については、第一陰極の膜厚が70オングストローム近傍で漸近した。これ以下の膜厚ではしきい値電圧の上昇が観測されている。第二陰極の仕事関数の影響もしくは第二陰極の膜厚の不十分さから来る抵抗値の上昇が原因していると考えられる。

透過率については、第一陰極の膜厚とともに低下し、90オングストローム(第一、第二陰極の合計厚みで100オングストローム)くらいまでが許容範囲であり、当該第一陰極の膜厚がこれを超えるレベルでは(第一、第二陰極の合計厚みで100オングストロームを超えるレベル)で透過率が過度に小さくなった。これら結果から特に好ましくは第一陰極の厚みが70オングストローム程度が最適であると考えられる。

#### (実施例4)

実施例1において第二陰極の膜厚を5、15、20、25、40オングストロームとした他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。各有機EL素子のしきい値電圧及550nmにおける透過率を測定した。表3に、実施例1(第二陰極の膜厚10オングストローム)の結果とともに、しきい値電圧および透過率の結果を示す。

表 3

	第二陰極 膜厚 5(Å)	10 (Å)	15 (Å)	20 (Å)	25 (Å)	40 (Å)
しきい値電 圧(V)	点灯せず	3	3.1	3	3	3
透過率(%; at 550nm)	57	54	49	43	32	20

しきい値電圧については、10オングストローム以上であれば変化は見られない。10オングストローム以下では、導通が得られないことから発光しないと考えられる。一定値であることから、第二陰極の仕事関数の影響はないと考えられる。透過率の減少は、Caよりも顕著である。これは、導通性の高いかつ反射率の高いAlのためだと考えられる。

以上詳述したように、本発明によれば、可視領域の透過率が改善され、かつ封止不良が改善されて、外気の酸素や水分等の影響を

[illegible]